



TITLE:

Synthetic Studies on the Heavier Group 14
Element Analogues of Aryl Anions and
Elucidation of Their Properties(Abstract_要
旨)

AUTHOR(S):

Fujimori, Shiori

CITATION:

Fujimori, Shiori. Synthetic Studies on the Heavier Group 14 Element Analogues of Aryl Anions and Elucidation of Their Properties. 京都大学, 2019, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2019-03-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21600>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

(続紙 1)

京都大学	博 士（理 学）	氏名	藤森 詩織
論文題目	Synthetic Studies on the Heavier Group 14 Element Analogues of Aryl Anions and Elucidation of Their Properties （含高周期 14 族元素アリールアニオン種の合成と性質解明）		
(論文内容の要旨)			
<p>芳香環骨格への高周期14族元素の導入は、機能性材料開発への可能性や、新たな物性発現等の観点から興味をもたれ、理論的・実験的にも数多くの研究がなされてきた。しかし、これらの化学種は非常に高反応性であり、容易に自己多量化が進行することが知られている。この問題点に対する解決法として、かさ高い置換基を用いた立体保護が有効であったものの、その置換基の存在が応用への展開を制限していた。そこで、申請者は新たな手法として、電荷反発により二量化を防ぐ方法を考えた。この手法は、芳香環に電荷を付与することで、電荷反発により自己多量化を防ぐことが可能であるとともに、化学種がアニオン電荷を有することから、他の分子へ導入可能なビルディングブロックとしての活用も期待される。申請者は博士後期課程において、高周期14族元素を骨格に含むアリールアニオン種の合成と性質解明を目的として以下の研究を行った。</p> <p>ゲルマニウムまたはスズ上にかさ高いアリール基を有するメタラベンゼンに対し、各種金属試薬を作用させることにより、フェニルアニオンのゲルマニウムおよびスズ類縁体であるメタラベンゼニルアニオンを合成・単離することに成功した。X線結晶構造解析、各種スペクトル測定および理論計算の結果から、これらのアニオン種は、芳香族性のみならず、炭素の系ではみられない二価化学種としての性質も有することを見出した。</p> <p>次に、反応性の面からも得られたアニオン種の性質を明らかにするため、各種試剤との反応を検討した。クロロトリメチルシランとの反応ではトリメチルシリル置換メタラベンゼンの二量体を得られた。実験結果および理論計算によるメタラベンゼニルアニオンの軌道の考察から、反応開始段階は、塩素原子の孤立電子対とゲルマニウムまたはスズ原子の空のp軌道の相互作用を駆動力とした挿入反応であると考えている。またゲルマベンゼニルアニオンとルテニウム錯体との反応では、πおよびσ配位の両方を含む特異な配位形式を有する錯体を得られた。これはアニオン種が、芳香族性およびゲルミレンとしての性質の両方を有することに起因していると考えられる。</p> <p>また、ベンゼン骨格の系よりも共役が広がることにより、二価化学種としての性質が強く発現することを期待し、アントラセン骨格での検討を行った。アントラセンの9位の炭素をゲルマニウムに置き換え、ゲルマニウム上にかさ高いアリール基を有する9-ゲルマアントラセンをカリウムグラファイトで還元することにより、ゲルマアントラセニルカリウムの三量体を得られた。X線結晶構造解析および理論計算の結果から、得られた三量体は1つのゲルミルアニオンと2つの非局在化アニオンとの異なる二種類のアニオンを、一分子に含んだユニークな形式のトリアニオンであることが明らかとなった。このトリアニオンの生成は、中間体としてゲルマアントラセニルカリウムが発生していることを示唆しており、ベンゼン骨格の系と比較しゲルマアントラニルアニオンがゲルミレンとしての性質をより強く発現した結果、三量体を得られたものと考えられ、アニオン種の性質をチューニングすることに成功した。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

芳香環骨格への高周期14族元素の導入は、機能性材料開発への可能性や、新たな物性発現等の観点から興味をもたれ、理論的・実験的にも数多くの研究がなされてきた。しかし、これらの化学種は非常に高反応性であり、容易に自己多量化が進行することが知られている。この問題点に対する解決法として、かさ高い置換基を用いた立体保護が有効であったものの、その置換基の存在が応用への展開を制限していた。そこで、申請者は新たな手法として、電荷反発により二量化を防ぐ方法を考えた。この手法は、芳香環に電荷を付与することで、電荷反発により自己多量化を防ぐことが可能であるとともに、化学種がアニオン電荷を有することから、他の分子へ導入可能なビルディングブロックとしての活用も期待される。申請者は博士後期課程において、高周期14族元素を骨格に含むアリールアニオン種の合成と性質解明を目的として以下の研究を行った。

ゲルマニウムまたはスズ上にかさ高いアリール基を有するメタラベンゼンに対し、各種金属試薬を作用させることにより、フェニルアニオンのゲルマニウムおよびスズ類縁体であるメタラベンゼニルアニオンを合成・単離することに成功した。X線結晶構造解析、各種スペクトル測定および理論計算の結果から、これらのアニオン種は、芳香族性のみならず、炭素の系ではみられない二価化学種としての性質も有することを見出した。

次に、反応性の面からも得られたアニオン種の性質を明らかにするため、各種試剤との反応を検討した。クロロトリメチルシランとの反応ではトリメチルシリル置換メタラベンゼンの二量体を得られた。実験結果および理論計算によるメタラベンゼニルアニオンの軌道の考察から、反応開始段階は、塩素原子の孤立電子対とゲルマニウムまたはスズ原子の空のp軌道の相互作用を駆動力とした挿入反応であると考えられる。またゲルマベンゼニルアニオンとルテニウム錯体との反応では、 π および σ 配位の両方を含む特異な配位形式を有する錯体を得られた。これはアニオン種が、芳香族性およびゲルミレンとしての性質の両方を有することに起因していると考えられる。

また、ベンゼン骨格の系よりも共役が広がることにより、二価化学種としての性質が強く発現することを期待し、アントラセン骨格での検討を行った。アントラセンの9位の炭素をゲルマニウムに置き換え、ゲルマニウム上にかさ高いアリール基を有する9-ゲルマアントラセンをカリウムグラファイトで還元することにより、ゲルマアントラセニルカリウムの三量体を得られた。X線結晶構造解析および理論計算の結果から、得られた三量体は1つのゲルミルアニオンと2つの非局在化アニオンとの異なる二種類のアニオンを、一分子に含んだユニークな形式のトリアニオンであることが明らかとなった。このトリアニオンの生成は、中間体としてゲルマアントラセニルカリウムが発生していることを示唆しており、ベンゼン骨格の系と比較しゲルマアントラニルアニオンがゲルミレンとしての性質をより強く発現した結果、三量体を得られたものと考えられ、アニオン種の性質をチューニングすることに成功した。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成31年1月15日に論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。